

深振荡磁控溅射的脉冲放电特性*

王浩琦¹⁾ 欧伊翔^{2,3)} 华青松^{1)†} 邱马顺¹⁾ 帅麒麟¹⁾ 付薇¹⁾

(1)射线束技术教育部重点实验室,北京师范大学核科学与技术学院,100875,北京; (2)北京市科学技术研究院辐射技术研究所,100875,北京; (3)长治医学院,046000,山西长治)

摘要 深振荡磁控溅射(Deep Oscillation Magnetron Sputtering, DOMS)通过一系列调制的电压微脉冲振荡波形,能够实现完全消除电弧放电和靶材近全离化,实现高密度、低离子能量和高束流密度的等离子体沉积.本文综述了DOMS的技术原理和深振荡脉冲放电特性对等离子体离子种类、离子能量的时空演化过程的影响,结果表明,DOMS脉冲参数对靶离化过程的影响遵循电压-时间演变规律,靶离化过程为随短脉冲电压振荡的阶段性离化.

关键词 深振荡磁控溅射;载能离子束沉积;脉冲放电特性;离子分布

中图分类号 TG174.44

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022150

0 引言

基于高密度、低离子能量和高束流密度等离子体沉积的载能离子束沉积技术,能够利用离子束与材料相互作用优化涂层材料的组织结构,通过调控沉积到基体上的离子束流密度、离子能量,能够获得低缺陷、高表面完整性、高致密性的涂层,有望实现对涂层的成分、结构和性能“剪裁化”可控制备.

既往研究表明:适当能量的离子轰击能够增加涂层的致密度,优化涂层结构,促进非晶态向晶态的相变,改善涂层的机械和化学性能^[1];大通量低能离子轰击能够在不引入过多残余应力和缺陷的同时,显著优化涂层性能^[2].因此如何稳定获得高密度、低离子能量和高束流密度的等离子体,成为载能离子束沉积技术的核心.基于弧光放电过程的真空弧沉积技术靶材离化率高,但阴极弧斑在产生带电粒子形成等离子体的同时也会生成微液滴和颗粒,导致涂层微结构缺陷增加,表面粗糙度上升;利用磁控溅射过程获得的等离子体中混杂的微液滴或颗粒很少,但靶材粒子离化率低:因此,如何在提高靶材离化率的同时抑制微液滴或颗粒对涂层微结构的影响,一直是载能离子束沉积技术领域的研究热点.

高功率脉冲磁控溅射技术(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS)通过瞬态超高峰值功

率密度的方式实现了靶材溅射粒子的高度电离,解决了传统磁控溅射靶材原子离化率和等离子体密度低的问题^[3],但由于其电流/电压曲线不同步导致沉积速率降低;在HiPIMS基础上发展的调制脉冲磁控溅射(Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, MPPMS)通过微脉冲技术调控输出脉冲波形实现了电压和电流的同步,解决了HiPIMS的沉积速率损失问题^[4],但是在制备高绝缘氧化物涂层过程中,与HiPIMS和MPPMS高峰值功率密度伴随而来的高电压和高电流在脉冲间缺乏正反向电压条件下容易在靶表面诱发电弧.近年来研究表明:使用关闭时间短的深振荡脉冲包替代MPPMS原有的短矩形电压脉冲调制长MPPMS脉冲,如果深振荡脉冲包中短脉冲之间的脉冲关闭时间足够短,则可以在前一个短脉冲完全衰减之前启动第2个脉冲,从而将衬底电流保持在水准,通过调整脉冲的持续时间以及长调制脉冲内的电压振荡的持续时间和幅度,可以抑制靶表面电弧,实现无弧放电,这种形式的高功率脉冲溅射被称为深振荡磁控溅射(Deep Oscillation Magnetron Sputtering, DOMS)^[5].DOMS在瞬时超高功率密度放电的同时,能够完全抑制靶面打弧现象,消除反应溅射沉积涂层中微颗粒的形成,获得高密度等离子体,避免靶中毒,从而实现高性能绝缘膜的反应沉积^[6],显著优于现有物理气相沉积技术^[7],因而成为下一代表面涂层沉积

* 国家重点研发计划资助项目(2020YFB2104500);广东省科技厅重点研发计划资助项目(2019B090909002)

† 通信作者:华青松(1975—),男,教授,博士生导师.研究方向:洁净能源材料和装备技术、射线束技术. E-mail: 11112019039@bnu.edu.cn

收稿日期:2022-05-28

技术的重要发展方向。

截至目前, DOMS 技术已被部分应用于金属 (Cr、Ta、Nb)^[8-10]、类金刚石 (DLC)^[11]、氧化物涂层 (TiO₂、Cr₂O₃)^[11, 12]、氮化物涂层 (AlN、TiN、TiSiN、TiSi(V)N、CrN/TiN、AlSiN、TiAlSiN)^[13-19] 等不同体系的涂层制备^[7]。但研究人员主要关注工艺方法对涂层结构、成分和性能的影响, DOMS 的放电特征过程特性和放电现象下的物理本质暂未有文章提及, 而 DOMS 的放电特征过程取决于其电源特性, 是靶等离子体生成的核心环节。本文综述了 DOMS 的放电特征过程, 对其放电过程中的物理现象进行了深入分析, 以期推进研究人员对这一新型涂层沉积技术的认识和了解, 促进该技术在新一代表面涂层领域的应用。

1 深振荡磁控溅射技术原理

在 HiPIMS 和 MPPMS 基础上演进而来的 DOMS 技术, 应用深振荡短脉冲包替代 MPPMS 原有的短矩形电压脉冲以获取长调制脉冲, 并进一步通过调控深振荡脉冲的开启和关闭时间控制靶峰值电压和电流, 实现对等离子体密度和束流通量的调控, 最终实现对涂层结构和性能的定向优化^[20]。

图 1 所示为 HiPIMS、MPPMS 和 DOMS 的靶电压和电流脉冲波形。HiPIMS 通过低频低占空比的瞬态高负电压和电流的放电脉冲实现了高峰值功率密度 ($>10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$)、低平均功率密度 ($10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右)

的脉冲放电, 其典型特征见图 1-a、b, 电压在放电瞬间达到峰值, 而后逐渐下降至脉冲终结, 电流变化滞后于电压变化, 其波形呈现为逐渐爬升的三角波, 但因为电压和电流不同步导致沉积速率下降。在 HiPIMS 基础上发展而来的 MPPMS 典型放电脉冲见图 1-c、d, 其放电脉冲按电压和电流随时间的演化可分为 4 个阶段: 1) 弱离化阶段; 2) 弱离化持续阶段; 3) 弱-强离化转变阶段; 4) 强离化阶段。其中: 弱离化和弱离化持续阶段 (0~数百 μs 内) 通过低电压、弱电流和低微脉冲开关时间比 ($\tau_{\text{on}}/\tau_{\text{off}}$) 调控产生并维持弱电离放电; 在弱电离持续阶段通过提高电压、电流和微脉冲开关时间迅速过渡至强电离放电阶段维持至脉冲终结。MPPMS 通过对放电微脉冲的调控实现了电压和电流的同步, 解决了 HiPIMS 沉积速率损失的问题^[8]。DOMS 在 HiPIMS 和 MPPMS 的基础上, 通过调制多个短而强的深负电压振荡形成负长电压调制脉冲, 每个负长电压调制脉冲由 1 个超强短脉冲和多个次强短脉冲构成。其中由首个超强短脉冲启动强电离放电, 后续脉冲在前述短脉冲放电完全衰退前启动, 由此将子级电流维持在相对较高水平直至该长脉冲结束, 从而实现稳定高功率放电^[17], 其典型放电脉冲见图 1-e、f。进一步的研究表明, 通过调控 DOMS 长脉冲的持续时间以及长调制脉冲内电压振荡的持续时间和幅度, 可以从根源上抑制靶离化过程中的电弧放电, 最终实现高靶离化率和超低微颗粒污染^[12]。目前, DOMS 通

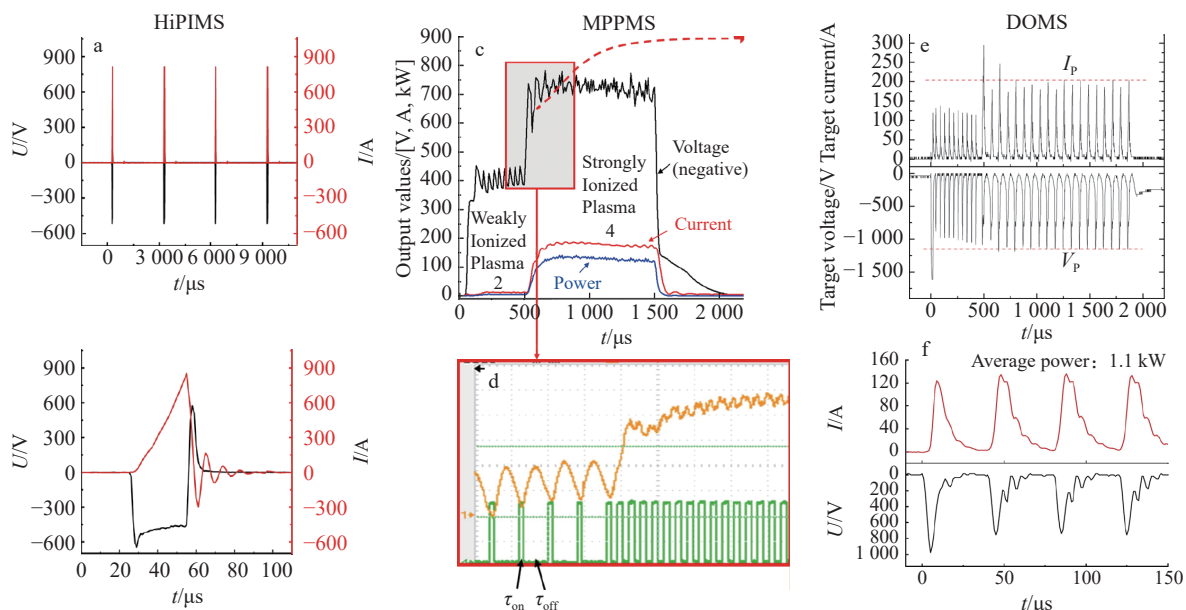


图 1 HiPIMS、MPPMS 和 DOMS 的靶电压和电流脉冲波形
a、b. 典型 HiPIMS 靶电压和电流波形, 频率 330 Hz、脉宽 30 μs 、占空比 0.5%; c. 典型 MPPMS 靶电压、电流和功率脉冲波形图的 4 个阶段, 1) 弱离化阶段, 2) 弱离化持续阶段, 3) 弱-强离化转变阶段和 4) 强离化阶段^[8]; d. MPPMS 单脉冲中具有电压开启 (τ_{on}) 和关闭 (τ_{off}) 调节的微脉冲波形^[5]; e. 典型 DOMS 长脉冲中靶电压和电流波形^[17]; f. DOMS 微脉冲靶电压和电流波形^[17], 频率 50 kHz、脉宽 50 μs 、占空比 25%, 脉冲开关时间 ($\tau_{\text{on}}/\tau_{\text{off}}$) 为 10/30^[12]。

图 1 HiPIMS、MPPMS 和 DOMS 的靶电压和电流脉冲波形

常采用持续时间 50~3000 μs 的负长电压调制脉冲. 每个长调制脉冲内的短脉冲频率范围为 5~62.5 kHz, 单个短脉冲的持续时间为 5~60 μs , 短脉冲关闭时间 <50 μs , 脉冲时间精度 0.2 μs .

2 深振荡磁控溅射脉冲特性对靶等离子体的影响

DOMS 的放电参数包括峰值功率、负长电压调制脉冲长度、短脉冲频率、短脉冲持续时间、脉冲开关时间比 ($\tau_{\text{on}}/\tau_{\text{off}}$) 等. 但目前 DOMS 的脉冲特性对等离子体的影响研究很少, 相关机制尚不明确, 本章主要从 DOMS 产生等离子体的离子能量分布和时间分布简述迄今为止的研究成果.

2.1 DOMS 峰值功率对靶离子能量分布的影响 靶能离子束沉积技术的核心在于如何获得高密度、低离子能量和高束流密度的等离子体, 靶峰值功率作为 DOMS 的核心特征参数会对等离子体中离子能量、分布产生显著影响. 峰值功率 (P_p) 定义为

$$P_p = U_p \times I_p \quad (1)$$

式中: 峰值电压 (U_p) 和峰值电流 (I_p) 分别为 DOMS 每个长脉冲中所有微脉冲中最高电压 (U_{max}) 和电流 (I_{max}) 的平均值. 图 2 所示为 Ta 涂层沉积过程 (Ar 氛围、Ta 靶、Ta 靶平均功率 600 W) 中 DOMS 不同峰值功率下 Ta 离子能量分布函数 (ion energy distributions functions, IEDFs), 对照组为直流磁控溅射 (DCMS)^[9].

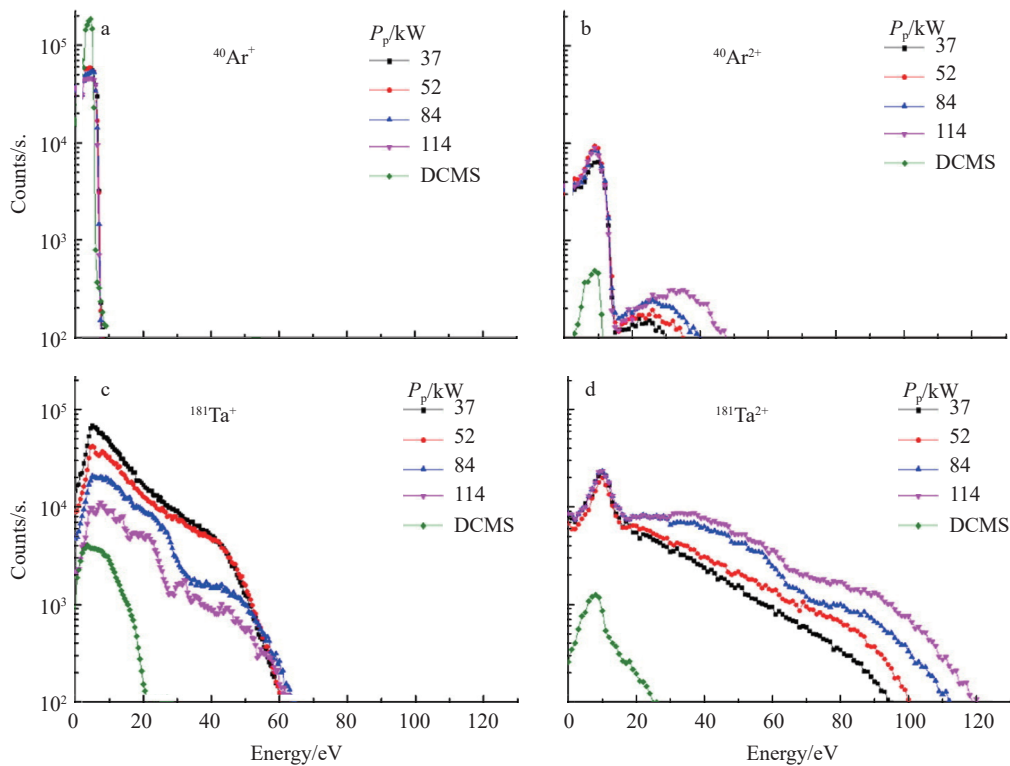


图 2 DOMS 峰值功率对离子能量分布函数的影响^[12]

由图 2 可得出如下结论:

1) 等离子体中 Ar^+ 的离子能量分布函数与 DOMS 峰值功率基本无关. 其低能峰集中在 5 eV 附近, 最大能量接近 8 eV (图 2-a), 该峰值对应于等离子体电位, 其能量来源于离化的 Ar^+ 离子运动到探测器过程中等离子体到基底的鞘层电场加速.

2) 与 DCMS 相比, DOMS 产生的等离子体中 Ar^{2+} 的离子能量函数分布呈现额外的高能尾, 且随着峰值功率增加, 离子最大能量升高 (30~48 eV) (图 2-b). 高能尾区 Ar^{2+} 离子能量异常上升, 源于 Ar 离子与高能离子碰撞过程中的动量转移^[21]; 高能尾区 Ar^{2+} 离子

计数低, 因此高能 Ar^{2+} 轰击对涂层沉积过程中的影响有限.

3) DOMS 产生的单电荷 Ta^+ 最大离子能量与峰值功率无关 (图 2-c). DOMS 产生的单电荷 Ta^+ 能量远大于 DCMS, 可以显著增强涂层沉积过程中的离子轰击作用, 但高能离子能量来源目前尚未探明^[9], 其中部分能量来源于 DOMS 的深负电压脉冲在放电过程中强阴极鞘层电场.

4) Ta^+ 离子数随着峰值功率的增加而减少, Ta^{2+} 离子数随峰值功率的增加而增加, Ta^+ 的总数随峰值功率的上升降低 (图 2-c、d). 在靶平均功率固定的条件

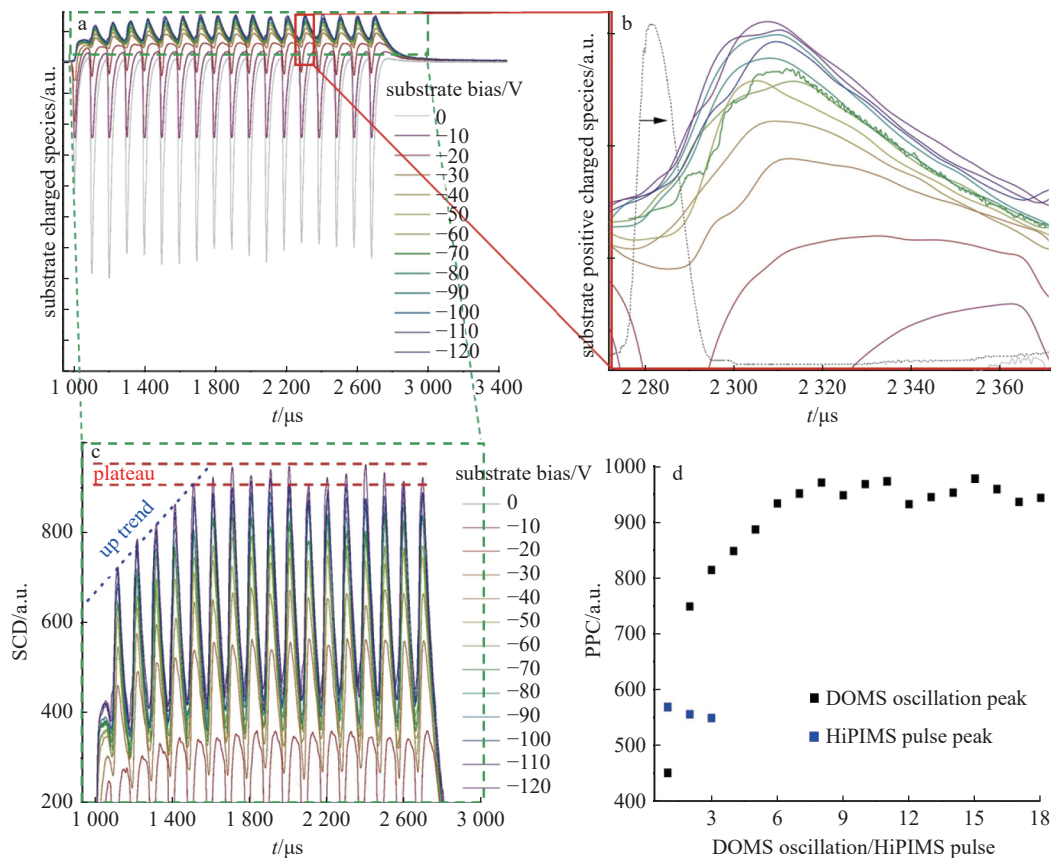
下,虽然峰值功率的上升有助于靶离子的离化^[10],但到达基底的金属离子可能受金属离子的阴极靶回吸效应等多重因素影响,导致涂层沉积速率并非总随峰值功率的增加而降低^[22].

5)DOMS产生的金属离子(Ta^+ 和 Ta^{2+})IDEFs的高能尾区离子数显著多于工艺气体(Ar^+ 和 Ar^{2+}).该数据表明DOMS沉积过程中的高能粒子轰击作用主要源于Ta离子.

2.2 DOMS 脉冲参数对靶离子时间分布的影响 DOMS的放电脉冲参数直接控制着靶的离化过程,Serra等^[23]利用平面Langmuir探针测量了DLC沉积过程中衬底电流密度(substrate current densities, SCD)随时间的变化规律,探索了DOMS脉冲参数对靶离子时间分布

的影响规律.DOMS脉冲放电参数如下:一个DOMS长脉冲具有18个短振荡脉冲,长脉冲开启时间 $\tau_{on}=1800\mu s$,长脉冲关闭时间 $\tau_{off}=2200\mu s$;短脉冲开启时间 $\tau_{on}=6\mu s$, $\tau_{off}=94\mu s$.相应测试结果表明:

1)DOMS脉冲参数对靶离化过程的影响遵循电压-时间演变规律,靶离化过程为随短脉冲电压振荡的阶段性离化.探针的电流密度-时间曲线呈现与DOMS脉冲电压振荡类似趋势,其时间滞后源于离子从靶表面到探针表面的飞行时间.在DOMS的短脉冲振荡期间,电压在脉冲开启时间($6\mu s$)内迅速上升至 $1170V$,然后在脉冲关闭时间($94\mu s$)迅速下降至接近0.探针收集的离子信号随靶电压的上升而急剧增加,并在下一个短脉冲振荡开始前降低至最低值(图3-a、b).



a. DOMS 脉冲对衬底电流密度(SCD)的影响; b. DOMS 单个短电压脉冲振荡对衬底电流密度(SCD)放大图; c. DOMS 脉冲对衬底电流密度(SCD)影响的正电流区域放大图; d. DOMS 脉冲过程的探针峰值电流随短脉冲振荡数的时间演变.

图 3 DOMS 脉冲持续期间探针的时间分辨衬底电流密度($mA \cdot cm^{-2}$)(探针偏压 $0 \sim 120 V$)^[23]

2)适当提高DOMS长脉冲中的短脉冲电压振荡个数有助于提高靶离化效率.短脉冲电压的低脉冲关闭时间导致残留的带电离子积累,有助于提高下一次脉冲放电过程中靶材的离化效率(图3-c, up trend阶段),直至达到最高离化效率(图3-c, plateau阶段).最终表现为到达平面探针的峰值电流(probe peak current, PPC)呈现先上升而后稳定的趋势(图3-d).

3)调控DOMS长脉冲中的短电压脉冲的周期有望进一步提高DOMS靶等离子体密度.其机制可能与靶回吸效应有关,缩短脉冲周期能够抑制靶回吸效应.

3 结语

国际前沿的深振荡磁控溅射(Deep Oscillation Magnetron Sputtering, DOMS)通过多个短而强的深负

电压振荡形成负长电压调制脉冲, 通过减小短电压振荡之间的脉冲关闭时间, 将子级电流维持在相对较高水平直至该长脉冲结束, 进而实现稳定无弧高功率放电, 其能够实现完全消除电弧放电和靶材近全离化, 获得高密度、低离子能量和高束流密度的等离子体。

DOMS 脉冲参数对靶离化过程的影响遵循电压-时间演变规律, 靶离化过程为随短脉冲电压振荡的阶段性离化。适当提高 DOMS 长脉冲中的短脉冲电压振荡个数, 有助于提高靶离化效率, 调控 DOMS 长脉冲中的短电压脉冲的周期, 有望进一步提高 DOMS 靶等离子体密度。最终获得离子能量分布集中、以低能离子 (<80 eV) 为主的高密度等离子体。高密度的低能离子轰击作用有助于通过离子束与材料相互作用优化涂层材料的组织结构, 在不引入过多残余应力和缺陷的同时, 显著优化涂层的机械和化学性能^[24], 有望实现对高性能表面涂层成分、结构和性能的“剪裁化”设计。

然而, 目前 DOMS 的研究仍处于早期阶段, 国内外罕有报道, 有待研究人员的进一步探索。但目前其制备的 DLC、金属、氧化物涂层、氮化物涂层, 在部分性能方面已表现出相较现有物理气相沉积技术的明显优势。因此发展 DOMS 技术制备高复合性能表面涂层, 满足工业发展对高性能表面涂层的迫切需求, 具有深远的意义。

4 参考文献

- [1] LIN J L, SPROUL W D. Structure and properties of Cr_2O_3 coatings deposited using DCMS, PDCMS, and DOMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 70
- [2] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications[J]. *Vacuum*, 2000, 56(3): 159
- [3] ALFONSO E, OLAYA J, CUBILLOS G J C S, et al. Thin film growth through sputtering technique and its applications[J]. *Crystallization Science and Technology*, 2012, 23: 11
- [4] GUDMUNDSSON J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, 29(11): 113001
- [5] SANEKATA M, NISHIDA H, WATABE T, et al. Delayed discharge bridging two sputtering modes from modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) to deep oscillation magnetron sputtering (DOMS)[J]. *Plasma*, 2021, 4(2): 239
- [6] BELOSLUDTSEV A, VLČEK J, HOUŠKA J, et al. Tunable composition and properties of Al-ON films prepared by reactive deep oscillation magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 392: 125716
- [7] BAPTISTA A, SILVA F, PORTEIRO J, et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: a critical review on process improvement and market trend demands[J]. *Coatings*, 2018, 8(11): 402
- [8] LI Y G, LU Y L, JIANG Z T, et al. On the influence of the micropulse on Nb thin films deposited by MPPMS and DOMS: a comparative study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127464
- [9] FERREIRA F, SOUSA C, CAVALEIRO A, et al. Phase tailoring of tantalum thin films deposited in deep oscillation magnetron sputtering mode[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 314: 97
- [10] FERREIRA F, SERRA R, OLIVEIRA J C, et al. Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 249
- [11] FERREIRA F, CAVALEIRO A, OLIVEIRA J. Tribological performance of DLC coatings deposited by DOMS in mixed Ar-Ne discharges[J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129056
- [12] LIN J L, WANG B, SPROUL W D, et al. Anatase and rutile TiO_2 films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(8): 084008
- [13] LIN J L, CHISTYAKOV R. C-axis orientated AlN films deposited using deep oscillation magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 129
- [14] OLIVEIRA J C, FERNANDES F, SERRA R, et al. On the role of the energetic species in TiN thin film growth by reactive deep oscillation magnetron sputtering in Ar/N_2 [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 645: 253
- [15] OLIVEIRA J C, FERNANDES F, FERREIRA F, et al. Tailoring the nanostructure of Ti-Si-N thin films by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 264: 140
- [16] FERNANDES F, OLIVEIRA J C, CAVALEIRO A. Self-lubricating TiSi(V)N thin films deposited by deep oscillation magnetron sputtering (DOMS)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 308: 256
- [17] OU Y X, LIN J, TONG S, et al. Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 293: 21
- [18] JIANG X R, YANG F C, CHEN W C, et al. Effect of

- nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of AlSiN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320: 138
- [19] OU Y X, CHEN H, LI Z Y, et al. Microstructure and tribological behavior of TiAlSiN coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(11): 5166
- [20] HUBIČKA Z, GUDMUNDSSON J T, LARSSON P, et al. Hardware and power management for high power impulse magnetron sputtering [M]. Elsevier: *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, 2020: 49-80
- [21] TANARRO I, HERRERO V J. Ion energy distributions for the identification of active species and processes in low pressure hollow cathode discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2009, 18(3): 034007
- [22] SURMENEV R, VLADESCU A, SURMENEVA M, et al. Radio frequency magnetron sputter deposition as a tool for surface modification of medical implants[M]/NIKITENKOV N N. *Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings*. Rijeka, Croatia: InTech, 2017: 213
- [23] SERRA R, FERREIRA F, CAVALEIRO A, et al. HiPIMS pulse shape influence on the deposition of diamond-like carbon films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 432: 128059
- [24] RAJAN S T, NANDAKUMAR A K, HANAWA T, et al. Materials properties of ion beam sputtered Ti-Cu-Pd-Zr thin film metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 461: 104

Pulse discharge in deep oscillatory pulsed magnetron sputtering

WANG Haoqi¹⁾ OU Yixiang^{2, 3)} HUA Qingsong¹⁾ QIU Mashun¹⁾
SHUAI Qilin¹⁾ FU Wei¹⁾

(1)Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2)Radiation Technology Institute, Beijing Academy of Science and Technology, 100875, Beijing, China;

3)Changzhi Medical College, 046000, Changzhi, Shanxi, China)

Abstract Deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) can achieve complete elimination of arc discharge and near total ionization of target through a series of modulated voltage micro-pulse oscillation waveforms, to achieve high density, low ion energy and high beam density plasma deposition. This paper reviews technical principles of DOMS and effects of deep oscillatory pulse discharge on spatiotemporal evolution of plasma ion species and ion energy. Influence of DOMS pulse parameters on target ionization process was found to follow the law of voltage time evolution. Target ionization process is found to be phased ionization oscillating with short pulse voltage.

Keywords deep oscillation pulse magnetron sputtering; energetic ion beam deposition; pulse discharge characteristics; ion distribution

【责任编辑:武 佳】